

# **COPOLYMER RUBBER COMPOSITION WITH SILICA FILLER, TIRES HAVING A BASE OF SAID COMPOSITION AND METHOD OF PREPARING SAME**

Patent Number: ☐ US5227425

Publication  
date: 1993-07-13

Inventor(s): RAULINE ROLAND (FR)

Applicant(s): MICHELIN & CIE (FR)

Requested  
Patent: ☐ EP0501227, B1

Application  
Number: US19920839198 19920220

Priority Number  
(s): FR19910002433 19910225

IPC  
Classification: C08J5/10; C08K3/34; C08L19/00

EC  
Classification: B60C1/00H, C08J3/20H, C08K3/36

Equivalents: AU1117792, AU644040, BR9200632, CA2061752, DE69206445D, DE69206445T, ES2080352T, ☐ FR2673187, JP2635881B2, ☐ JP7196850, MX9200618, OA9855, ZA9201324

## **Abstract**

A sulfur-vulcanizable rubber composition obtained by thermomechanical working of a conjugated diene compound and an aromatic vinyl compound prepared by solution polymerization in a hydrocarbon solvent having a total content of aromatic vinyl compound of between 5% and 50% and a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of between 0 DEG C. and -80 DEG C. with 30 to 150 parts by weight per 100 parts by weight of elastomer of a silica having a BET surface area of between 100 and 250 m<sup>2</sup>/g, a CTAB surface area of between 100 and 250 m<sup>2</sup>/g, an oil absorption measured in DBP of between 150 and 250 ml/100 g, and an average projected area of the aggregates greater than 8500 nm<sup>2</sup> before use and between 7000 and 8400 nm<sup>2</sup> after thermomechanical mixing as well as the additives conventionally employed, with the exception of the sulfur vulcanization system, comprising at least one heat step reaching a temperature of between 130 DEG C. and 180 DEG C. for a suitable period of time of between 10 seconds and 20 minutes which is a function of the temperature selected in order to carry out the mechanical work and of the nature and volume of the components subjected to the mechanical work, followed by a finishing step consisting of the incorporating of the vulcanization system by mechanical work at a temperature below the vulcanization temperature.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 501 227 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **92102313.1**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08L 9/06, C08K 3/36,  
C08J 3/20, B60C 1/00**

(22) Date de dépôt: **12.02.92**

(30) Priorité: **25.02.91 FR 9102433**

(43) Date de publication de la demande:  
**02.09.92 Bulletin 92/36**

(94) Etats contractants désignés:  
**AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE**

(71) Demandeur: **COMPAGNIE GENERALE DES  
ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN &  
CIE**  
**12, Cours Sablon**  
**F-63040 Clermont-Ferrand Cédex(FR)**

(72) Inventeur: **Rauline, Roland**  
**32, la Garenne Haute**  
**F-63830 Durtol(FR)**

(74) Mandataire: **Hiebel, Robert et al**  
**MICHELIN & CIE - Service K. Brevets**  
**F-63040 Clermont-Ferrand Cedex(FR)**

(54) **Composition de caoutchouc et enveloppes de pneumatiques à base de ladite composition.**

(57) Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre obtenue par travail thermo-mécanique d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique préparé par polymérisation en solution dans un solvant hydrocarboné, ayant une teneur globale en composé vinyle aromatique comprise entre 5 % et 50 % et une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) comprise entre 0 °C et -80 °C avec 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère d'une silice présentant une surface BET comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une prise d'huile mesurée en DBP comprise entre 150 et 250 ml/100 g et une aire projetée moyenne des agrégats supérieure à 8500 nm<sup>2</sup> avant mise en oeuvre et comprise entre 7000 et 8400 nm<sup>2</sup> après mélangeage thermo-mécanique ainsi que les additifs conventionnellement utilisés, à l'exception du système de vulcanisation soufré, comportant au moins une étape thermique atteignant une température comprise entre 130 °C et 180 °C pendant une durée appropriée comprise entre 10 secondes et 20 minutes qui est fonction de la température choisie pour effectuer le travail mécanique et de la nature des constituants soumis au travail mécanique suivie d'une étape de finition consistant en l'incorporation du système de vulcanisation par travail mécanique à une température inférieure à la température de vulcanisation.

EP 0 501 227 A1

La présente invention a pour objet une composition de caoutchouc à base d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique vulcanisable au soufre comportant de préférence à titre de charge majoritaire de la silice, utilisable pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques performantes en toutes saisons.

5 Depuis que les économies de carburant et la lutte contre les nuisances créées par les véhicules à moteur sont devenues une priorité, l'objectif des concepteurs de pneumatiques est de réaliser un pneumatique possédant à la fois une très faible résistance au roulement, une excellente adhérence tant sur sol sec que sur sol humide et enneigé, une très bonne résistance à l'usure et enfin un bruit de roulement réduit.

10 De nombreuses solutions ont été proposées pour diminuer la résistance au roulement des pneus notamment en modifiant les compositions de caoutchouc utilisées au niveau des bandes de roulement des pneus. Ainsi pour les compositions de caoutchouc renforcées à l'aide de noir de carbone, il a été proposé dans un premier temps de réduire le taux de noir de carbone. Puis il a été proposé comme dans le brevet US 4 822 844 d'utiliser un noir de carbone possédant des caractéristiques précises exprimées par une  
15 surface spécifique d'absorption de l'iode (IA) et d'azote ( $N_2SA$ ) ainsi que par une taille moyenne des particules de noir bien définies. Une autre solution décrite dans le brevet US 4 866 131 proposait d'utiliser comme composition de bande de roulement un copolymère de butadiène et de styrène préparé en solution et de faible masse moléculaire en mélange avec un autre copolymère conventionnel préparé en solution ou en émulsion. Enfin, il a été proposé dans le brevet US 4 894 420 d'utiliser une bande de roulement  
20 constituée d'un coupage de cis 1,4-polyisoprène et d'un copolymère diène/acrylonitrile. Cependant aucune des solutions proposées jusqu'ici ne s'est avérée satisfaisante car l'amélioration de la résistance au roulement s'accompagne d'une déchéance d'une ou plusieurs propriétés essentielles telles qu'une réduction de l'adhérence sur sol humide et/ou enneigé, une réduction de la résistance à l'usure et en outre toutes ces solutions sont toujours entièrement dépendantes du pétrole. Il a également été proposé d'utiliser à titre  
25 de charges renforçantes des charges blanches, telles que la silice, la bentonite, l'argile, l'oxyde de titane, du talc, etc., qui présentent l'avantage de ne pas être tirées du pétrole et de diminuer la résistance au roulement des pneus ayant une bande de roulement comportant de telles charges. Cependant, l'utilisation de silice dans des compositions pour bandes de roulement est toujours restée exceptionnelle et ne représentait souvent qu'une fraction minoritaire de la charge totale comme décrit dans les brevets US 4 894  
30 420 et US 4 820 751 en raison de la déchéance des propriétés occasionnée notamment déchéance de la résistance à l'usure. Pour remédier à cette situation, il a été proposé dans la demande de brevet européen n° 299 074 une composition de caoutchouc comprenant de la silice à titre de charge renforçante dans des proportions très larges et qui est à base d'un polymère fonctionnalisé à l'aide d'un composé alcoxy silane bien particulier ayant un groupe alcoxy non hydrolysable. Toutefois, cette solution est restrictive en ce  
35 qu'elle ne permet l'utilisation que d'une famille très précise de silanes, ce qui constitue un handicap au niveau d'une exploitation industrielle.

Il a été découvert de manière surprenante et inattendue que la mise en oeuvre d'un copolymère de diène conjugué avec un composé vinyle aromatique préparé en solution avec une silice particulière, connue en soi, réalisée de façon à obtenir une excellente dispersion de la silice dans la matrice élastomérique  
40 permet d'obtenir une composition de caoutchouc utilisable comme bande de roulement de pneumatiques possédant toutes les propriétés avantageuses connues procurées par la silice et toutes celles habituellement atteintes grâce à l'emploi du noir de carbone.

La présente invention a pour objet une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre à base d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique comportant de la silice à titre de charge  
45 renforçante, caractérisée en ce qu'un copolymère d'un diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique préparé par polymérisation en solution dans un solvant hydrocarboné et ayant une teneur globale en composé vinyle aromatique comprise entre 5 % et 50 % en poids, et une température de transition vitreuse comprise entre 0 °C et -80 °C mesurée par ATD et 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc d'une charge constituée d'une silice possédant une surface BET comprise entre 100 et 250  
50 m<sup>2</sup>/g, une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une prise d'huile mesurée en DBP comprise entre 150 et 250 ml/100 g et une aire projetée moyenne des agrégats supérieure à 8500 nm<sup>2</sup> avant mise en oeuvre et comprise entre 7000 et 8400 nm<sup>2</sup> après mélangeage thermo-mécanique ainsi que les additifs conventionnellement utilisés dans des compositions caoutchouteuses à l'exception du système de vulcanisation sont soumis à un travail mécanique comportant au moins une étape thermique atteignant une  
55 température maximale comprise entre 130 °C et 180 °C et de préférence supérieure à 145 °C pendant une durée appropriée qui est fonction de la température choisie pour le travail mécanique, de la nature des constituants et du volume soumis audit travail thermo-mécanique, puis sont soumis à une étape de finition consistant à ajouter le système de vulcanisation soufré par travail mécanique à une température inférieure à

la température de vulcanisation et préférentiellement à une température inférieure à 100 °C.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention est particulièrement adaptée pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques destinées en particulier à équiper des véhicules de tourisme, des véhicules légers tous terrains 4x4, des camionnettes, des motos. Les bandes de roulement comportant  
5 la composition conforme à l'invention peuvent être utilisées lors de la fabrication de pneus ou pour le rechapage de pneus usés.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention confère à une bande de roulement d'un véhicule à moteur un excellent compromis entre des propriétés contradictoires, c'est-à-dire confère simultanément une très faible résistance au roulement, une adhérence améliorée sur sol humide, une adhérence améliorée  
10 sur sol enneigé, une très bonne résistance à l'usure qui est sensiblement égale à celle obtenue avec du noir de carbone, une moindre déformation des reliefs (blocs ou nervures) de gomme par vieillissement dû au roulage et cela tout en réduisant le bruit émis par le pneu au cours du roulage.

L'obtention d'un tel niveau de compromis est tout à fait surprenant et inattendu pour l'homme de l'art qui sait que l'utilisation de silice entraîne normalement une déchéance importante de la résistance à l'usure, que l'utilisation d'un copolymère butadiène-styrène préparé en solution peut entraîner une déchéance de la  
15 résistance à l'usure et qui s'attend donc à obtenir une résistance à l'usure catastrophique alors qu'il n'en est rien puisqu'elle est substantiellement égale à celle d'une composition renfermant du noir de carbone comme charge renforçante.

Ce caractère inattendu et imprévisible provient également du fait qu'il est généralement admis par l'homme de l'art, d'une part qu'une faible résistance au roulement est antinomique avec une très bonne adhérence sur sol humide, d'autre part qu'une bonne adhérence sur sol humide est antinomique avec une  
20 bonne adhérence sur sol enneigé alors que la composition conforme à l'invention permet d'obtenir un excellent compromis résistance au roulement réduite, très bonne adhérence sur sol humide et très bonne adhérence sur sol enneigé. En outre, la composition conforme à l'invention permet de réduire le bruit émis par la bande de roulement lors du roulage du pneu.

Pour obtenir une composition conforme à l'invention possédant l'ensemble de ces propriétés, il faut utiliser un copolymère d'un diène conjugué avec un composé vinyle aromatique préparé de manière connue en soi en solution dans un solvant hydrocarboné en présence d'un initiateur d'un composé métallique alcalin ou alcalino-terreux, comme décrit par exemple dans le brevet français 2 295 972. Ce  
30 copolymère peut être utilisé seul ou en coupage avec au moins un autre élastomère diénique, notamment du polyisoprène, du caoutchouc naturel, du polybutadiène. De manière préférentielle, l'élastomère utilisé en coupage est du polybutadiène ayant plus de 90 % de liaisons cis 1,4 obtenu par les procédés connus de catalyse à l'aide de métaux de transition comme décrit par exemple dans le brevet français 1 436 607. Cet autre élastomère diénique peut être présent en proportions variables par rapport au copolymère préparé en solution et à titre préférentiel jusqu'à 70 parties en poids.

A titre de diène conjugué conviennent notamment le butadiène-1,3, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène. A titre de composé vinyle aromatique conviennent notamment le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène ou le mélange commercial "vinyle-toluène".

Le copolymère de diène conjugué et de composé vinyle aromatique préparé en solution doit avoir une teneur globale en styrène comprise entre 5 et 50 % en poids et une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 0 °C et - 80 °C lorsqu'elle est mesurée par Analyse thermique différentielle. La teneur en liaisons vinyliques de la fraction butadiénique incorporée peut être comprise entre 20 et 80 %, la teneur en liaisons trans-1,4 peut être comprise entre 20 et 80 %, et la teneur en liaisons Cis-1,4 est complémentaire des teneurs en liaisons vinyliques plus trans-1,4. A titre préférentiel, la teneur en liaisons vinyliques du  
45 copolymère est supérieure à 50 %.

La silice utilisable comme charge renforçante dans la composition conforme à l'invention est toute silice particulière qui possède une surface BET comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, et à titre préférentiel une surface BET comprise entre 130 et 220 m<sup>2</sup>/g, une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g et à titre préférentiel une surface CTAB comprise entre 150/200 m<sup>2</sup>/g, une prise d'huile mesurée en DBP comprise  
50 entre 150 et 250 ml/100 g et une aire projetée moyenne des agrégats supérieure à 8500 nm<sup>2</sup> et de préférence comprise entre 9 000 et 11 000 nm<sup>2</sup> avant mise en oeuvre et comprise entre 7000 et 8400 nm<sup>2</sup> après mélangeage thermo-mécanique avec un élastomère. La silice particulière sélectionnée peut être utilisée seule ou en présence d'autres charges comme par exemple du noir de carbone ou une autre silice conventionnelle, c'est-à-dire ne possédant l'ensemble des caractéristiques indiquées ci-dessus. L'amélioration des propriétés est d'autant plus importante que la proportion de silice particulière est importante par rapport aux autres charges éventuellement présentes. A titre préférentiel, la silice particulière est utilisée dans une proportion majoritaire par rapport à la quantité d'autre charge, comme le noir de carbone, présente. L'amélioration est optimale lorsque la silice particulière constitue la totalité de la charge.

A titre de silice particulière utilisable dans la composition conforme à l'invention convient par exemple la silice obtenue selon le procédé décrit dans la demande de brevet européen 157 703.

Les mesures des surfaces BET et CTAB ainsi que la prise d'huile sont mesurées selon les méthodes décrites dans la demande de brevet européen 157 703.

- 5 L'aire projetée moyenne de la silice est déterminée selon la méthode suivante. Dans un bœcher contenant un mélange de 10 ml d'eau et de 20 ml d'alcool isopropylique on immerge 150mg de silice, on agite l'ensemble aux ultra-sons durant 60 minutes, après quoi, tout en continuant l'agitation aux ultra-sons, on prélève à l'aide d'une micropipette une ou deux gouttes de 10 microlitres du contenu du bœcher que l'on dépose sur la grille d'un microscope électronique en cuivre avec membranes en formvar carbonée. Trois  
10 prélèvements successifs sont déposés sur trois grilles présentant chacune environ 3400 agrégats. L'aire projetée moyenne de 10 000 agrégats est déterminée en effectuant une mesure "ON-LINE" à l'aide d'un couplage d'un microscope électronique à transmission et d'un analyseur d'images grossies 100 000 fois. Cette méthode est utilisée pour calculer l'aire projetée moyenne de la silice d'une part avant mise en oeuvre dans la composition et d'autre part après extraction d'une composition, bande de roulement ou d'un pneu vulcanisés ou non.

- 15 L'extraction de la silice d'un mélange caoutchouteux est réalisée de la façon suivante :  
On découpe le mélange caoutchouteux non vulcanisé ou vulcanisé en fines feuilles que l'on place durant une heure dans un four à pyrolyse balayé par un courant d'azote porté à une température de  $525^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  et que l'on retire du four lorsqu'il s'est refroidi à une température voisine de  $100^{\circ}\text{C}$ . Le résidu de la  
20 pyrolyse après avoir été grossièrement broyé est disposé dans un bœcher dans lequel on ajoute 50 ml d'acide chlorhydrique à  $22^{\circ}$  baumé et 50 ml d'eau, l'ensemble est porté à ébullition durant 10 minutes après quoi on laisse refroidir puis filtre le liquide refroidi sous vide sur un filtre Whatman sans cendres N° 42 CAT N° 1 442 055. Le résidu de filtration est lavé à deux reprises avec 20 ml d'eau bidistillée puis avec 20 ml d'acétone afin d'éliminer les impuretés présentes dans le résidu de pyrolyse après quoi on récupère  
25 la silice. Si le mélange initial contient du noir de carbone, le résidu récupéré après lavage est introduit dans un four à mouffle sous air qui est porté à une température de  $800^{\circ}\text{C}$  où il séjourne durant une heure après quoi on récupère la silice sous forme d'une poudre blanche.

- La composition conforme à l'invention contient également les autres constituants et additifs habituellement utilisés dans des mélanges de caoutchouc comme des plastifiants, pigments, antioxydants, du soufre,  
30 des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension naphténiqes ou aromatiques si l'on désire la présence d'une huile d'extension, un agent renforçant tel qu'un silane, un agent de couplage de silice, etc...

- Pour obtenir une composition conforme à l'invention possédant l'ensemble des propriétés et en particulier une très bonne résistance à l'usure, il faut soumettre le copolymère préparé en solution et la silice particulière à un travail mécanique dans tout dispositif approprié comme par exemple dans un  
35 mélangeur ou une boudineuse pendant la durée appropriée pour qu'il engendre au moins une étape thermique dont les températures minimale à atteindre et maximale à ne pas dépasser sont comprises entre  $130^{\circ}\text{C}$  et  $180^{\circ}\text{C}$  et de préférence sont comprises entre  $145^{\circ}$  et  $180^{\circ}\text{C}$ .

- La durée appropriée du travail thermo-mécanique varie en fonction des conditions opératoires retenues par l'homme de l'art et en particulier de la température choisie et comprise dans la fourchette des valeurs  
40 indiquées, de la nature et du volume des constituants soumis au travail mécanique, l'essentiel étant que le travail mécanique initie une excellente prédispersion de la silice se traduisant par une diminution de la taille des particules de silice, et que l'intensité thermique requise soit atteinte par le couple temps-température et ce indépendamment du nombre d'étapes utilisées pour atteindre ce niveau d'intensité afin qu'elle s'accompagne d'une maximisation du rapport module d'allongement à 300 %/module d'allongement à 100 %. Ainsi  
45 en fonction des dispositifs thermo-mécaniques utilisés pour réaliser ce travail thermo-mécanique, la durée peut varier de dix secondes à vingt minutes et pourra être déterminée par l'homme de l'art sur la base de ses connaissances générales et du contrôle des propriétés de la composition utilisée sous forme de bande de roulement de pneumatiques sachant qu'il convient de maximiser le rapport module d'allongement à 300 %/module d'allongement à 100 % pour chaque composition. Ainsi le travail thermo-mécanique peut ne  
50 comprendre qu'une seule étape thermo-mécanique de durée, de température et intensité appropriées ou comprendre plusieurs étapes thermo-mécaniques pouvant être séparées par au moins une étape de refroidissement. A titre préférentiel de travail thermo-mécanique en plusieurs étapes, convient particulièrement un travail comportant deux étapes thermiques atteignant chacune une température maximale supérieure à  $145^{\circ}\text{C}$  séparées par une étape de refroidissement à une température inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$ . Durant la  
55 première étape, le copolymère préparé en solution ainsi que la silice et l'agent renforçant, le plastifiant, l'huile d'extension, s'il y a lieu, sont mélangés mécaniquement jusqu'à ce que le mélange atteigne une température supérieure à  $145^{\circ}\text{C}$  et de préférence à une température comprise entre  $145^{\circ}\text{C}$  et  $170^{\circ}\text{C}$ . Le bloc de gomme obtenu est ensuite refroidi à une température inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$ , et préférentiellement à

60 °C, puis dans une deuxième étape il est soumis à un travail mécanique dans un mélangeur interne en même temps qu'on ajoute tous les autres constituants à l'exception du système de vulcanisation jusqu'à ce que le mélange atteigne une température supérieure à 145 °C et de préférence une température comprise entre 145 °C et 170 °C. De manière tout à fait préférentielle, les températures maximales des deux étapes thermiques sont identiques et atteignent 165 °C. Au bloc de gomme obtenu à l'issue de la deuxième étape thermique, on ajoute l'ensemble du système de vulcanisation soufré comprenant le soufre et les accélérateurs de vulcanisation par travail mécanique de finition par exemple sur un mélangeur externe à une température inférieure à 100 °C. La composition est ensuite tirée en feuilles pour une mise en forme et une vulcanisation au moment souhaité à une température et par les moyens conventionnels. L'aire projetée moyenne de la silice est comprise entre 7000 et 8400 nm<sup>2</sup> dans la composition obtenue ainsi que dans les bandes de roulement et les pneus réalisés à l'aide de la composition conforme à l'invention.

L'excellent compromis des propriétés est également obtenu lorsque le copolymère préparé en solution utilisé seul ou en coupage avec un autre élastomère diénique est un copolymère étoilé au moyen d'un agent ramifiant, comme par exemple l'un des agents ramifiants décrits dans le brevet français 2 053 786, ou un copolymère possédant un groupement silane tel qu'obtenu par réaction d'un copolymère à fonction terminale C-Li avec un agent de fonctionnalisation, tel que décrit dans la demande de brevet japonais publiée n° 56-104 906. Cet excellent compromis des propriétés est de même obtenu lorsque le copolymère préparé en solution est un copolymère soumis à un couplage, à un greffage ou à un étoilage comme connu en soi.

L'invention est illustrée à titre non limitatif par les exemples. Dans les différents exemples, les propriétés finales de la composition conforme à l'invention et des compositions témoins sont exprimées sous la forme des propriétés de pneus à carcasse radiale de dimension 175/70-13 conventionnellement fabriqués qui sont en tous points identiques hormis la constitution de la composition de caoutchouc constitutive de la bande de roulement. Les différentes propriétés sont évaluées comme suit :

- adhérence transversale sur sol humide : détermination de la limite d'adhérence sur une piste circulaire arrosée d'un véhicule de tourisme décrivant des cercles en régime stabilisé à la vitesse la plus élevée possible,
- adhérence sur sol humide : détermination de la durée mise par un véhicule de tourisme pour parcourir un trajet arrosé comportant différentes compositions de revêtements routiers présentant des lignes droites et des courbes,
- adhérence sur sol enneigé : détermination du comportement et de la performance de pneus sur différents états de neige rencontrés en circulation routière hivernale.
- résistance au roulement : mesurée sur volant selon la méthode SAE J 12 69 de juin 1980,
- durée de vie sur usure : déterminée par le kilométrage parcouru jusqu'à ce que l'usure atteigne les témoins d'usure disposés dans les rainures. Toutes les valeurs obtenues supérieures à la référence 100 expriment une amélioration des propriétés mesurées.
- bruit de roulement : déterminé par mesure en bord de piste par la méthode dite "Coast down" à 60 et 80 km/h par mesure de la puissance acoustique. Il est exprimé en décibel(s) dB(A). Une amélioration de 1dB(A) par rapport à la valeur de référence est notée - 1 dB(A).
- modules d'allongement à 300 % (MA300) et 100 % (MA 100) : mesures effectuées selon la norme ISO 37

### Exemple 1

Dans cet exemple, on compare une bande de roulement de pneu constituée d'une composition conforme à l'invention issue d'un travail thermo-mécanique comportant deux étapes thermiques (Essai I) avec quatre bandes de roulement différentes conformes à l'art antérieur : la première constituée par une composition classique d'un SBR préparé en émulsion ayant exclusivement du noir de carbone à titre de charge (Essai T), la seconde constituée par une composition classique à base d'un SBR préparé en émulsion ayant exclusivement une silice conventionnellement utilisée à titre de charge renforçante (Essai C), la troisième également à base d'un SBR préparé en émulsion et ayant à titre de charge renforçante exclusivement la silice particulière sélectionnée pour la composition conforme à l'invention parmi les silices décrites selon la demande de brevet européen 157 703 (Essai S) et la quatrième constituée par un SBR préparé en solution utilisé en coupage avec du polybutadiène ayant à titre de charge exclusivement du noir de carbone (Essai N).

Pour ces essais, la température maximale des deux étapes thermiques est de 165 °C et les compositions suivantes pour lesquelles toutes les parties sont exprimées en poids ont été utilisées :

TABLEAU 1

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

CONSTITUANTS  
ESSAIS

	T	C	S	N	I
SBR émulsion	100	100	100		
SBR Solution /PB				75/25	75/25
Noir N234	80			80	
Silice Classique		80			
Agent renforçant		12,8	12,8		12,8
Silice selon le brevet EP 157 703			80		80
Huile aromatique (Sundex 8125)	37,5	37,5	37,5	32,5	32,5
Oxyde de zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acide stéarique	1	1	1	1	1
Antioxydant	2	2	2	2	2
Paraffine	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Soufre	1,35	1,4	1,4	1,35	1,4
Sulfénamide	1,35	1,7	1,7	1,35	1,7
Diphénylguanidine	-	2	2	-	2

Les caractéristiques des constituants ci-dessous sont les suivantes :

- SBR émulsion : copolymère de butadiène-styrène préparé en émulsion ayant une teneur en styrène de 32 %, une teneur en liaisons trans-1,4 de 74 %, en liaisons vinyliques de 16 % et une Tg de -38° C vendu sous la dénomination commerciale Cariflex 5820 par la Société Shell.
- SBR solution : copolymère de butadiène-styrène préparé en solution selon le procédé décrit dans la demande de brevet français n° 2 295 972, ayant une teneur en styrène de 26 %, une teneur en liaisons vinyliques de 60 %, une teneur en liaisons trans-1,4 de 22 % et en liaisons cis-1,4 de 18 %.

une Tg de - 25 °C et soumis à un étoilage avec du diethylene glycol selon le procédé décrit dans le brevet français 2 053 786.

- Le polybutadiène (PB) est un polybutadiène ayant 93 % de liaisons cis-1,4 obtenu par le procédé décrit dans le brevet français n° 1 436 607.
- 5 - Noir N234 : BET 120 m<sup>2</sup>/g, DBP 125 ml/100 g mesurés respectivement selon les normes ASTM D4567 et D 2414 ;
- Silice classique : BET 190 m<sup>2</sup>/g ; CTAB : 160 m<sup>2</sup>/g ; aire projetée comprise entre 7300 et 7800 nm<sup>2</sup> commercialisée par Rhône Poulenc sous la dénomination commerciale RP 175 ;
- Silice selon le brevet EP 157 703 : BET 180 m<sup>2</sup>/g, CTAB : 160 m<sup>2</sup>/g ; aire projetée moyenne avant mise en œuvre 10 530 nm<sup>2</sup> et après mélangeage thermo-mécanique 7600 nm<sup>2</sup> ;
- 10 - Antioxydant :  
N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phenylenediamine ;
- Paraffine : mélange de cires macro- et microcristallines ;
- Sulfénamide : n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ;
- 15 - Agent renforçant : mélange dans le rapport 1 : 1 de noir de carbone N 330 et d'organosilane polysulfuré commercialisé par Degussa sous la référence X 50S.

Les propriétés de ces compositions sont consignées dans le tableau 2 et la valeur arbitraire de 100 a été attribuée à la composition T qui est représentative des compositions utilisées jusqu'à présent par l'ensemble des fabricants de pneus tandis que les valeurs expérimentales relevées pour les autres compositions sont indiquées en valeurs relatives par rapport à la valeur 100 de référence, une valeur supérieure à 100 indiquant une amélioration de la propriété considérée.

TABLEAU 2

PROPRIÉTÉS	ESSAIS				
	T	C	S	N	I
Adhérence trans- versale sur sol humide	100	105	106	101	106
Adhérence sur sol humide	100	103	104	99	103
Adhérence sur sol enneigé	100	104	104	100	104
Résistance au roulement	100	113	114	101	115
Bruit de roulage (dB = décibel)	100	- 1Db(A)	- 1Db(A)	100	- 1dB(A)
Durée de vie sur usure	100	75	85	94	102

On constate que la composition conforme à l'invention possède le meilleur compromis entre des propriétés très contradictoires et ce de manière tout à fait significative tout en présentant un bruit de roulage réduit. Cette composition est tout à fait adaptée pour un pneu performant en toutes saisons. En outre, on constate que ce meilleur compromis n'est obtenu que par l'association d'un copolymère solution avec la silice sélectionnée qui dans les pneus correspondant aux essais S et I possède une aire projetée moyenne de 7600 nm<sup>2</sup>.



## Exemple 2

Cet exemple montre que cet excellent compromis de propriétés antagonistes est obtenu avec des copolymères d'un diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique préparés en solution de microstructures variées et ce qu'ils soient utilisés seuls ou en coupage avec un autre élastomère diénique.

On opère de la même manière qu'à l'exemple 1 hormis le fait qu'on utilise un SBR solution de microstructure différente. Les compositions utilisées et leurs propriétés sont consignées dans les tableaux 3 et 4 :

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU 3

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

CONSTITUANTS

	T	I <sub>1</sub>
SBR émulsion	100	
SBR Solution		100
Noir N234	80	
Silice Classique		
Agent renforçant		12,8
Silice selon le brevet		80
EP 157 703		
Huile aromatique	37,5	32,5
(Sundex 8125)		
Oxyde de zinc	2,5	2,5
Acide stéarique	1	1
Antioxydant	2	2
Paraffine	1,5	1,5
Soufre	1,35	1,4
Sulfénamide	1,35	1,7
Diphénylguanidine		2

Le copolymère de butadiène-styrène préparé en solution utilisé dans cet exemple possède une teneur en styrène de 32 %, une teneur en liaisons vinyliques de 24 %, en liaisons trans 1,4 de 48 %, en liaisons cis-1,4 de 28 % et une Tg de - 38 ° C.

TABLEAU 4

5	PROPRIÉTÉS	ESSAIS	T	I <sub>1</sub>
10		Adhérence trans- versale sur sol humide	100	106
15		Adhérence sur sol humide	100	104
20		Adhérence sur sol enneigé	100	105
		Résistance au roulement	100	115
25		Bruit de roulage (dB = décibel)	100	- 1Db(A)
		Durée de vie sur usure	100	98

30

Exemple 3

Cet exemple montre que l'amélioration des propriétés antagonistes est d'autant plus importante que la charge de silice sélectionnée est importante par rapport aux autres charges présentes.

35

Les compositions utilisées dans cet exemple sont identiques à celle des essais N et I du tableau 1 à l'exception de la quantité et de la nature de la charge utilisée, le taux d'agent renforçant étant proportionnel au taux de silice présent.

On réalise quatre essais dans lesquels seules changent les proportions respectives de silice et de noir de carbone. Les propriétés sont consignées dans le tableau 5.

40

45

50

55

TABLEAU 5

5	ESSAIS PROPRIÉTÉS	N	I	1	2
		100 % Noir	100 % Silice	75 % Silice 25 % Noir	75 % Noir 25 % Silice
10	Adhérence sur sol humide	99	103	102	100
	Adhérence sur sol enneigé	100	104	103	101
15	Résistance au roulement	101	115	111	103
20	Durée de vie sur usure	94	102	99	96

**Exemple 4**

25 Cet exemple montre que cet excellent compromis de propriétés antagonistes n'est obtenu que lorsque le travail thermo-mécanique est suffisamment intense en température et durée dans la plage de température de 130° C à 180° C considérée peu importe le nombre d'étapes thermiques.

30 Dans cet exemple on réalise un essai I2 en opérant exactement comme pour l'essai I de l'exemple 1 excepté le fait qu'on réalise une seule étape thermique de température maximale de 165° C suivie d'un refroidissement et de l'étape de finition, un essai I3 en opérant comme pour l'essai I2 excepté le fait que la durée de l'étape thermique a été allongée pour atteindre environ 5 minutes et un essai I4 en opérant comme pour l'essai I2 excepté le fait que la température maximale atteinte est de 150° C et la durée de l'étape thermo-mécanique est de environ 9 minutes. Le rapport MA300/MA100 pour les compositions I et I2 est respectivement proche de 4 et proche de 3,3. Les propriétés des pneus comportant les bandes de roulements faisant l'objet des essais I, I2, I3 et I4 sont consignées dans le tableau 6.

TABLEAU 6

40	ESSAIS PROPRIÉTÉS	I	I2	I3	I4
45	Adhérence transversale sur sol humide	103	102	103	103
50	Résistance au roulement	115	112	115	115
	Durée de vie sur usure	102	92	102	100

55 On constate que seules les compositions I, I3 et I4 pour lesquelles le couple température/durée a atteint l'intensité requise possèdent une excellente résistance à l'usure en même temps qu'une excellente résistance au roulement et une très bonne adhérence sur sol humide, ce qui n'est pas le cas de la

composition de l'essai I2 qui révèle une résistance à l'usure bien insuffisante.

### Exemple 5

Cet exemple montre que cet excellent compromis de propriétés antagonistes est également obtenu lorsque le copolymère de diène conjugué et de composé vinyle aromatique préparé en solution est un copolymère fonctionnalisé.

La composition mise en oeuvre dans l'essai F est identique à celle utilisée dans l'essai I de l'exemple 1 hormis le fait que les extrémités vivantes C-Li du copolymère préparé en solution sont mises à réagir comme connu en soi avec du 3-chloropropyltriéthoxysilane.

Les propriétés sont consignées dans le tableau 7 :

TABLEAU 7

PROPRIÉTÉS	ESSAIS	
	T	F
Adhérence sur sol humide	100	103
Adhérence sur sol enneigé	100	104
Résistance au roulement	100	120
Durée de vie sur usure	100	98

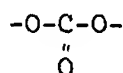
On constate que l'utilisation de polymères préparés en solution et fonctionnalisés permet en outre de bénéficier du gain de la résistance au roulement obtenu par la fonctionnalisation du copolymère préparé en solution.

### Revendications

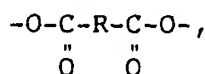
- Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre à base d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique comportant de la silice à titre de charge, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par travail mécanique d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique préparé par polymérisation en solution dans un solvant hydrocarboné, ayant une teneur globale en composé vinyle aromatique comprise entre 5 % et 50 % et une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 0 °C et -80 °C avec 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère d'une silice présentant une surface BET comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une prise d'huile mesurée en DBP comprise entre 150 et 250 ml/100 g et une aire projetée moyenne des agrégats supérieure à 8500 nm<sup>2</sup> avant mise en oeuvre et comprise entre 7000 et 8400 nm<sup>2</sup> après mélangeage thermo-mécanique ainsi que les additifs conventionnellement utilisés, à l'exception du système de vulcanisation, comportant au moins une étape thermique atteignant une température maximale comprise entre 130 °C et 180 °C pendant une durée appropriée qui est fonction de la température choisie pour le travail mécanique, de la nature et du volume des constituants soumis audit travail thermo-mécanique et qui est comprise entre 10 secondes et 20 minutes, suivie d'une étape de finition durant laquelle est ajouté le système de vulcanisation par travail mécanique à une température inférieure à la température de vulcanisation.
- Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que le travail thermo-mécanique s'accompagne d'une maximisation du rapport module d'allongement à 300 %/module d'allongement à 100 %.
- Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le travail mécanique comporte au moins deux étapes thermiques atteignant chacune une température supérieure à 145 °C séparées par au moins une étape de refroidissement à une température inférieure

à 100 °C et suivies d'une étape de finition durant laquelle est ajouté le système de vulcanisation par travail mécanique à une température inférieure à 100 °C.

4. Composition de caoutchouc selon la revendication 3, caractérisée en ce que la température des deux étapes mécaniques est comprise entre 145 °C et 165 °C.
5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le copolymère préparé en solution est un copolymère de butadiène styrène ayant une teneur en styrène comprise entre 25 et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 55 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20 % et 25 % et une température de transition vitreuse comprise entre - 20 °C et - 30 °C.
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère préparé en solution est étoilé avec un agent comportant le groupe



ou



R étant un radical hydrocarboné.

7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à 70 parties en poids d'au moins un autre élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel, le polyisoprène, le polybutadiène.
8. Composition de caoutchouc selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est du polybutadiène ayant plus de 90 % de liaisons Cis-1,4.
9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre du noir de carbone ou une autre charge renforçante en quantité pondérale minoritaire par rapport à la quantité de silice.
10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le copolymère préparé en solution est modifié par réaction en fin de polymérisation avec un silane répondant à la formule  $X_n-(R')_m-Si(OR)_3$  dans laquelle X représente un atome d'halogène, R un groupe méthyle ou éthyle, n est égal à 0 ou 1, m représente un nombre entier égal à 3 ou 4, et R' un radical aliphatique.
11. Bande de roulement de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle comporte une composition de caoutchouc obtenue par travail mécanique d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique préparé par polymérisation en solution dans un solvant hydrocarboné ayant une teneur globale en composé vinyle aromatique comprise entre 5 % et 50 % en poids et une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 0 °C et -80 °C avec 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère d'une silice présentant une surface BET comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une prise d'huile mesurée en DBP comprise entre 150 et 250 ml/100 g et une aire projetée moyenne des agrégats supérieure à 8500 nm<sup>2</sup> avant mise en oeuvre et comprise entre 7000 et 8400 nm<sup>2</sup> dans la bande de roulement ainsi que les additifs conventionnellement utilisés, à l'exception du système de vulcanisation, comportant au moins une étape thermique atteignant une température maximale comprise entre 130 °C et 180 °C pendant une durée appropriée qui est fonction de la température choisie pour le travail mécanique, de la nature et du volume des constituants soumis audit travail thermo-mécanique et qui est comprise entre 10

secondes et 20 minutes suivie d'une étape de finition durant laquelle est ajouté le système de vulcanisation par travail mécanique à une température inférieure à la température de vulcanisation.

12. Bande de roulement de pneumatique selon la revendication 11, caractérisée en ce que le travail thermo-mécanique s'accompagne d'une maximisation du rapport module d'allongement à 300 %/module d'allongement à 100 %.
13. Bande de roulement de pneumatique selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que le travail thermo-mécanique comporte au moins deux étapes atteignant chacune une température comprise entre 145 °C et 165 °C.
14. Bande de roulement de pneumatique selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que le copolymère préparé en solution est un copolymère de butadiène styrène ayant une teneur en styrène comprise entre 25 et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 55 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20 % et 25 % et une température de transition vitreuse comprise entre - 20 °C et - 80 °C.
15. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à 70 parties en poids d'au moins un autre élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel, le polyisoprène, le polybutadiène.
16. Bande de roulement de pneumatique selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre du noir de carbone ou une autre charge renforçante en quantité pondérale minoritaire par rapport à la quantité de silice.
17. Pneumatique caractérisé en ce qu'il possède une bande de roulement vulcanisée au soufre comportant une composition de de caoutchouc obtenue par travail mécanique d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique préparé par polymérisation en solution dans un solvant hydrocarboné ayant une teneur globale en composé vinyle aromatique comprise entre 5 % et 50 % et une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 0 °C et -80 °C avec 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère d'une silice présentant une surface BET comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une prise d'huile mesurée en DBP comprise entre 150 et 250 ml/100 g et une aire projetée moyenne des agrégats supérieure à 8500 nm<sup>2</sup> avant mise en oeuvre et comprise entre 7000 et 8400 nm<sup>2</sup> dans le pneu ainsi que les additifs conventionnellement utilisés, à l'exception du système de vulcanisation, comportant au moins une étape thermique atteignant une température maximale comprise entre 130 °C et 180 °C pendant une durée appropriée qui est fonction de la température choisie pour le travail mécanique, de la nature et du volume des constituants soumis audit travail thermo-mécanique et qui est comprise entre 10 secondes et 20 minutes suivie d'une étape de finition durant laquelle est ajouté le système de vulcanisation par travail mécanique à une température inférieure à la température de vulcanisation.
18. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre à base d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique comportant de la silice à titre de charge, caractérisé en ce que l'on mélange par travail mécanique sur outil un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique préparé par polymérisation en solution dans un solvant hydrocarboné ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % et une température de transition vitreuse comprise entre 0 °C et -80 °C, seul ou en association avec un autre élastomère diénique, avec 30 à 150 parties en poids d'élastomère d'une silice présentant une surface BET comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g et une prise d'huile mesurée en DBP comprise entre 150 et 250 ml/100 g et une aire projetée moyenne des agrégats supérieure à 8500 nm<sup>2</sup> avant mise en oeuvre et éventuellement une autre charge renforçante présente en quantité pondérale minoritaire par rapport à la silice ainsi que les additifs conventionnellement utilisés à l'exception du système de vulcanisation de manière à ce que le travail mécanique comporte au moins une étape thermique atteignant une température maximale comprise entre 130 °C et 180 °C pendant une durée appropriée qui est fonction de la température choisie pour le travail mécanique, de la nature et du volume des constituants soumis audit travail thermo-mécanique qui diminue l'aire projetée moyenne des agrégats de silice pour qu'elle soit comprise entre 7000 et 8400 nm<sup>2</sup> après mélangeage thermo-mécanique, ladite durée étant comprise entre 10 secondes et vingt minutes et que l'on incorpore

ensuite par travail mécanique de finition au mélange obtenu le système de vulcanisation à une température inférieure à la température de vulcanisation.

19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le travail thermo-mécanique s'accompagne  
5 d'une maximisation du rapport module d'allongement à 300 %/module d'allongement à 100 %.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 10 2313

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 220 539 (CABOT CORPORATION) * page 8, ligne 20 - ligne 31 * * page 9 - page 12; exemple 1 * ----	1	C08L9/06 C08K3/36 C08J3/20 B60C1/00
D,X	EP-A-0 299 074 (BRIDGESTONE CORP.) * abrégé * * page 26, ligne 25 - page 27, ligne 3; tableau 1 * * page 30; tableaux 1-1 * ----	1, 10	
A	EP-A-0 217 701 (RHONE-POULENC) * abrégé * * page 11 - page 12; exemple 2 * * revendications * ----	1	
D,A	EP-A-0 157 703 (RHONE-POULENC) * abrégé * * page 12 - page 14; exemple 10 * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08K C09C
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 MAI 1992	Examinateur METTLER R.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... Δ : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1500 (01.91) (p.0001)